

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-288087

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 3 F 7/027  
  
C 0 8 G 59/14  
C 0 9 D 163/10  
177/00

識別記号  
5 1 5  
5 1 1

F I  
G 0 3 F 7/027 5 1 5  
5 1 1  
  
C 0 8 G 59/14  
C 0 9 D 163/10  
177/00

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-91130  
  
(22)出願日 平成10年(1998)4月3日

(71)出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72)発明者 平山 隆雄  
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立  
化成工業株式会社鹿島工場内  
(72)発明者 吉野 利純  
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立  
化成工業株式会社鹿島工場内  
(72)発明者 佐藤 邦明  
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立  
化成工業株式会社鹿島工場内  
(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 耐熱性、耐湿熱性、密着性、機械特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基を有する感光性樹脂(A)、カルボキシル基を有する感光性ポリアミド樹脂及びカルボキシル基を有する感光性ポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種の感光性樹脂

(B)、エラストマー(C)、エポキシ硬化剤(D)及び光重合開始剤(E)を含有する感光性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ化合物 (a) と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基を有する感光性樹脂 (A)、カルボキシル基を有する感光性ポリアミド樹脂及びカルボキシル基を有する感光性ポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の感光性樹脂

(B)、エラストマー (C)、エポキシ硬化剤 (D) 及び光重合開始剤 (E) を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 エポキシ化合物 (a) がノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物及びサリチルアルデヒド型エポキシ化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種類のエポキシ化合物である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 感光性樹脂 (B) がエポキシ基含有ポリアミド樹脂及び／又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂 (b) と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られた樹脂である請求項 1 又は 2 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 エポキシ基含有ポリアミド樹脂及び／又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂 (b) が、カルボキシル基末端ポリアミド樹脂及び／又はカルボキシル基末端ポリアミドイミド樹脂 (c) とエポキシ樹脂

(d) とを、(d) のエポキシ基／(c) のカルボキシル基のモル比が 1 より大きいところで反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド樹脂及び／又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂である請求項 3 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 カルボキシル基末端ポリアミド樹脂及び／又はカルボキシル基末端ポリアミドイミド樹脂 (c) がポリアルキレンオキサイドユニット及び／又はポリカーボネートユニットを分子構造中に有する樹脂である請求項 4 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 エラストマー (C) がスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー及びシリコン系エラストマーからなる群から選択される少なくとも 1 種類のエラストマーである請求項 1～5 いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 180～260℃領域における動的粘弾性測定で、組成物の硬化皮膜の弾性率が 0.1～10 MPa である請求項 1～6 いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リジッド及びフレキシブルプリント配線板、あるいは BGA (ボール グリッド アレイ)、CSP (チップ サイズ パッケージ)

ジ)、TCP (テープ キャリアー パッケージ) 等の LSI パッケージの製造に使用されるソルダーレジスト組成物、あるいは多層配線板の感光性層間絶縁材料として好適に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ソルダーレジストはプリント配線板製造において使用されているが、近年は BGA や CSP といった新しい LSI パッケージにも使用されるようになってきた。ソルダーレジストはソルダリング工程で半田が不要な部分に付着するのを防ぐ保護膜として、また永久マスクとして必要不可欠な材料である。ソルダーレジストとしては熱硬化型のものをスクリーン印刷法で印刷して施す方法がある。本発明もこのような方法に適用できるが、近年、配線の高密度化に伴いスクリーン印刷法では解像度の点で限界があり、写真法でパターン形成するフォトソルダーレジストが盛んに用いられるようになってきた。中でも炭酸ソーダ溶液等の弱アルカリ溶液で現像可能なアルカリ現像型のものが作業環境保全、地球環境保全の点から主流になっている。このようなものとして特開昭 61-243869 号公報、特開平 1-141904 号公報に示されるものが知られている。しかしアルカリ現像型のフォトソルダーレジストは、耐久性の点ではまだまだ問題がある。すなわち従来の熱硬化型、溶剤現像型のものに比べて耐薬品性、耐水性、耐熱性等が劣る。これはアルカリ現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能にするために親水性基を有するものが主成分となっており、薬液、水、水蒸気等が浸透しやすく、これらがレジスト皮膜と銅との密着性を低下させるためである。特に BGA や CSP 等の半導体パッケージにおいては特に耐湿熱性ともいべき耐 PCT 性 (耐ブレッシャークッカーテスト性) が必要であるがこのような厳しい条件下においては数時間～十数時間程度しかもたないのが現状である。

【0003】 更に、実装方法が挿入実装から表面実装に変わることにより実装時における温度が高くなる傾向がある。具体的には表面実装の場合、予めクリームはんだを必要部分に印刷し、全体を赤外線加熱しはんだをリフローして固定するのでパッケージの温度は 220℃～240℃と著しく高くなり、従来の液状感光性レジストでは、熱衝撃で塗膜にクラックが発生したり、基板や封止材から剥離してしまうという、いわゆる耐リフロー性低下の問題があり、その改良が求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの問題を解決するものであり、耐熱性、耐湿熱性、密着性、機械特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基を有する感光性樹脂(A)、カルボキシル基を有する感光性ポリアミド樹脂及びカルボキシル基を有する感光性ポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種の感光性樹脂(B)、エラストマー(C)、エポキシ硬化剤(D)及び光重合開始剤(E)を含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、カルボキシル基を有する感光性樹脂(A)としては、エポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボン酸のエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られた反応物が用いられる。

【0007】エポキシ化合物(a)としては例えばフェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール又はアルキルフェノール類とホルムアルデヒド類とを酸性触媒下で反応させて得られるノボラック類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるノボラック型エポキシ化合物があり、東都化成社製YDCN-701、704、YDPN-638、602、ダウケミカル社製DEN-431、439、チバ・ガイギ社製EPN-1299、大日本インキ化学工業社製N-730、770、865、665、673、VH-4150、4240、日本化薬社製EOCN-120、BREN等が挙げられる。この他にナフトール変性ノボラックエポキシ化合物としてNC7000(日本化薬社製)、ESN170、185(新日鐵化学社製)EXA4700(大日本インキ化学社製)等が挙げられる。

【0008】またノボラック型エポキシ化合物以外にも、例えばサリチルアルデヒドとフェノール又はクレゾールとの反応物にエピクロロヒドリンを反応させて得られるサリチルアルデヒド型エポキシ化合物(日本化薬社製EPPN502H、FAE2500等)が好適に用いられる。また、例えば油化シェル社製エピコート828、1007、807、大日本インキ化学工業社製エピクロン840、860、3050、ダウ・ケミカル社製DER-330、337、361、ダイセル化学工業社製セロキサイド2021、三菱ガス化学社製TETRAD-X、C、日本曹達社製EPB-13、27、チバ・ガイギ社製GY-260、255、XB-2615等のビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、アミノ基含有型、脂環式のグリシジルエーテル型等のエポキシ化合物も用いられる。

【0009】また、ジシクロペンタジエン型のエポキシ化合物ZX1329(東都化成社製)、HP7200(日本石油社製)、TMH574(日本化薬社製)、テクモアVG3101(日本化薬社製)、E1031S

(油化シェル社製)、ZX1063(東都化成社製)も使用することができる。

【0010】これらの中でノボラック型、サリチルアルデヒド型、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型エポキシ化合物が好適に用いられる。

【0011】前記不飽和モノカルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸及び飽和又は不飽和多塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する

(メタ)アクリレート類あるいは飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル化合物類との反応物、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートを常法により等モル比で反応させて得られる反応物が挙げられる。これらの不飽和モノカルボン酸は単独又は混合して用いることができる。これらの中でアクリル酸が好ましい。

【0012】前記飽和又は不飽和多塩基酸無水物としてはフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、トリメリット酸等の無水物が用いられる。

【0013】上記のカルボキシル基を有する感光性樹脂に更に、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、あるいはトリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートと1分子中に水酸基を1個以上有する(メタ)アクリレート類、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの等モル反応物を反応させてウレタン結合を介して不飽和結合を導入して得られる化合物もカルボキシル基を有する感光性樹脂(A)として用いられる。

【0014】カルボキシル基を有する感光性樹脂(A)の酸価(KOH mg/g)は、アルカリ現像性と電気特性他の特性バランス上、40~250、好ましくは50~150である。

【0015】本発明において、感光性樹脂(B)としてはカルボキシル基を有する感光性ポリアミド樹脂及びカルボキシル基を有する感光性ポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂が用いられる。このような樹脂はエポキシ基含有ポリアミド樹脂及び/又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂(b)と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られた樹脂が好適に用いられる。エポキシ基含有ポリアミド樹脂及び/又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂(b)としては、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物等の多価カルボン酸成分と有機ジイソシアネート若しくはジアミンから縮合反応により合成できるカルボキシル基末端ポリアミド樹脂又はカルボキシル基末端ポリアミドイ

ミド樹脂(c) (以下、カルボキシル基末端ポリアミド(イミド)樹脂(c)ということがある。)とエポキシ樹脂(d)とを、(d)のエポキシ基/(c)のカルボキシル基のモル比を1より大きくして反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド樹脂又はエポキシ基含有ポリアミドイミド樹脂(以下、エポキシ基含有ポリアミド(イミド)樹脂ということがある。)が好適に用いられる。

【0016】上記カルボキシル基末端ポリアミド(イミド)樹脂(c)の製造に使用される多価カルボン酸成分としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、オキシジ安息香酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0017】上記カルボキシル基末端ポリアミド(イミド)樹脂(c)の製造に使用される有機ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、水添m-キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。これらのうちでは耐熱性の点から芳香族ジイソシアネートが好ましく、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが特に好ましい。これらは単独で使用してもよいが、結晶性が高くなるので2種類以上を組み合わせ使用することが好ましい。

【0018】上記有機ジイソシアネートの代わりにジアミンも使用できる。ジアミンとしてはフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。有機溶剤に対する可溶性を向上させるために、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[3

- (3-アミノフェノキシフェニル)] スルホン、ビス[4- (3-アミノフェノキシフェニル)] スルホン、ビス[3- (4-アミノフェノキシフェニル)] スルホン、ビス[4- (4-アミノフェノキシフェニル)] スルホン、2, 2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン等のジアミンを用いることが好ましい。

【0019】これら有機ジイソシアネート及びジアミンは単独で使用してもよいが、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。ただし有機ジイソシアネートとジアミンは同時に用いると反応し耐熱性の劣る尿素結合ができるので好ましくない。

【0020】上記カルボキシル基末端ポリアミド(イミド)樹脂(c)としては、ポリアルキレンオキサイドユニット及びポリカーボネートユニットから選ばれる少なくとも1種のポリマーユニットを分子構造中に有する樹脂が好ましく用いられる。

【0021】分子構造中に導入されるポリアルキレンオキサイドユニット、ポリカーボネートユニットは、前記カルボキシル基末端ポリアミド(イミド)樹脂(c)を製造する際に、ポリアルキレングリコール又はポリカーボネートジオールの両末端にカルボキシル基を導入したジカルボン酸を多価カルボン酸成分として用い、ジイソシアネート又はジアミンと反応させポリアミド(イミド)骨格に導入する。ポリアルキレングリコールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールAあるいは水添ビスフェノールAとこれらポリアルキレングリコールとの反応物が挙げられ、これらにより導入されるポリアルキレンオキサイドユニットは分子中に2種以上存在していてもよい。ポリカーボネートジオールとしては直鎖状脂肪族ポリカーボネートジオールが挙げられ、プラクセルCDシリーズ(ダイセル化学工業社製)ニッポラン980、981(日本ポリウレタン工業社製)などが挙げられる。ポリカーボネートジオールの化学構造については、例えば次式で表されるものが挙げられる。

【0022】 $\text{HO}(\text{ROCOO})_n\text{R-OH}$

(式中、Rは2価アルコール残基を表し、nは1~10の整数である。)

特に、2価アルコール残基が、炭素数1~100のもの、例えば、1, 5-ペンタンジオール残基、メチルペンタンジオール残基、シクロヘキサノンジメタノール残基、1, 6-ヘキサジオール残基、1, 9-ノナンジオール残基、2-メチル-1, 8-オクタンジオール残

10

20

30

40

50

基を有し、常温で液状のものが好適に用いられる。

【0023】ポリアルキレングリコール、ポリカーボネートジオールの両末端にカルボキシル基を導入した両末端カルボン酸にするには、前記した多価カルボン酸成分と同様の多価カルボン酸、好ましくはジカルボン酸を、ポリアルキレングリコール、ポリカーボネートジオールあるいは末端にアミノ基が導入されたポリアルキレングリコールジアミン、ポリカーボネートジアミンに反応させればよい。

【0024】また、末端にアミノ基が導入されたポリアルキレングリコールジアミン、ポリカーボネートジアミンをジアミン成分として使用しても、又はこれらをトリメリット酸と反応させたイミドジカルボン酸を多価カルボン酸成分として使用してもカルボキシル基末端ポリアミド（イミド）樹脂（c）中に導入することができる。

【0025】ポリアルキレンオキサイドユニット又はポリカーボネートユニットの含有量の合計は、接着性の点からカルボキシル基末端ポリアミド（イミド）樹脂

（c）中に10重量%以上、耐熱性の点から90重量%以下使用することが好ましい。更に接着性、耐吸水性の点からポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらの（水添）ビスフェノールAとの反応物を用いて導入することが好ましい。使用できるこれらのジオールの分子量（水酸価からの算出値）は200～4,000が好ましい。

【0026】カルボキシル基末端ポリアミド（イミド）樹脂（c）の製造において、多価カルボン酸成分はジオシアネート成分とジアミン成分の合計に対してモル比で1以上、好ましくは1～3、より好ましくは1.1～2.2となるように配合し、反応させる。

【0027】上記の反応はγ-ブチロラクトン等のラクトン類、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド系溶媒、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類などの溶媒を使用し50℃～250℃で反応させる。反応収率、溶解性及び後工程での揮散性を考慮するとγ-ブチロラクトンを溶媒の主成分にすることが好ましい。

【0028】次に、カルボキシル基末端ポリアミド（イミド）樹脂（c）と反応させるエポキシ樹脂（d）としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びその変性物、ビキシレニルジグリシジルエーテル、YDC1312（東都化成社製商品名）、テクモアVG3101（三井石油化学社製商品名）、TMH574（住友化学社製商品名）、ESLV-80XY、-90CR、-120TE、-80DE（新日鉄化学社製商品名）、エピコート1031S（油化シェル社製商品名）等の芳

香族系エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の脂肪族系エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物などが挙げられる。

これらのうちでは、反応制御の点から2官能エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性の点から芳香族系あるいは複素環式エポキシ樹脂がよい。また難燃性を付与するためには臭素化エポキシ樹脂が有用である。これらは単独又は2種類以上組み合わせて使用される。またこれらのエポキシ樹脂（d）はカルボキシル基末端ポリアミド（イミド）樹脂（c）と、（d）のエポキシ基／（c）のカルボキシル基のモル比を1より大きくして、好ましくは1.1～2.5で反応させる。エポキシ基／カルボキシル基のモル比が1以下では末端エポキシの樹脂が得られない。このようにして得られるエポキシ基含有ポリアミド（イミド）樹脂（c）のエポキシ当量は500～40,000であることが好ましい。500より小さくしては分子量が低く接着性が劣り、40,000を超えると分子量が高すぎ現像性に劣る傾向がある。

【0029】続いて、上記エポキシ基含有ポリアミド（イミド）樹脂に反応させるエチレン性不飽和カルボン酸としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸及び飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類あるいは飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル化合物類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸とヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート又はグリシジル（メタ）アクリレートとを常法により等モル比で反応させて得られるものが単独で又は混合して用いられる。上記エポキシ基含有ポリアミド（イミド）樹脂（c）に対するエチレン性不飽和カルボン酸の反応割合は、エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基／（c）のエポキシ基のモル比で0.5～2とすることが好ましい。

【0030】更に、樹脂中に残っている水酸基に対して、感光特性等を考慮し、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、あるいはトリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートと1分子中に水酸基を1個以上有する（メタ）アクリレート類例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの等モル反応物を反応させてウレタン結合を介して不飽和結合を導入してもよい。

【0031】上記エポキシ基含有ポリアミド（イミド）樹脂（c）にエチレン性不飽和モノカルボン酸を反応させた後に反応させる多塩基酸無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マ

レイン酸、コハク酸、トリメリット酸等の無水物が用いられる。更に酸価を上げたい場合、グリシドールを反応後、更に多塩基酸無水物を反応させてもよい。

【0032】感光性ポリアミド（イミド）樹脂（B）の酸価（KOH mg/g）は、アルカリ現像性と電気特性他の特性バランス上、40～250、好ましくは50～150である。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂（A）及び感光性樹脂（B）の総量の好ましい配合は、感光性樹脂組成物の総量に対して10～90重量%である。また、感光性樹脂（A）は感光性樹脂（A）及び（B）の総量に対して50～95重量%であることが好ましく、感光性樹脂（B）は感光性樹脂（A）及び（B）の総量に対して5～50重量%であることが好ましい。感光性樹脂（A）が50重量%未満であると現像性が劣る傾向があり、95重量%を超えるとそりやすくなる傾向がある。また、感光性樹脂（B）が5重量%未満であるとそりやすくなる傾向があり、50重量%を超えると現像性が劣る傾向がある。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物には、他にカルボキシル基と（メタ）アクリレート基を有する特公平7-92603号公報あるいは特開昭63-205649号公報に示されるアクリル系、スチレン系のカルボキシル基を含有する感光性樹脂を配合してもよい。

【0035】本発明に用いられるエラストマー（C）としては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー及びシリコン系エラストマーが挙げられる。

【0036】スチレン系エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマーが挙げられる。スチレン系エラストマーを構成する部分であるスチレンのほかに、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。具体的には、タフブレン、ソルブレンT、アサブレンT、タフテック（以上、旭化成工業（株）製）、エラストマーAR（アロン化成製）、クレイトンG、カリフレックス（以上、シェルジャパン製）、JSR-TR、TSR-SIS、ダイナロン（以上、日本合成ゴム（株）製）、デンカSTR（電気化学製）、クイントック（日本ゼオン製）、TPE-SBシリーズ（住友化学（株）製）、ラバロン（三菱化学（株）製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ製）、スミフレックス（住友ベークライト（株）製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業製）等が挙げられる。

【0037】オレフィン系エラストマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であり、例えば、エチレン-プロピレン共重合体（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）等が挙げられ、また、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の炭素数2～20の非共役ジエンと $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。また、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシル基変性NBRが挙げられる。具体的には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、ブテン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム等が挙げられる。更に、具体的には、ミラストマ（三井石油化学製）、EXACT（エクソン化学製）、ENGAGE（ダウケミカル製）、水添スチレン-ブタジエンラバー“DYNABON HSB R”（日本合成ゴム製）、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体“NBRシリーズ”（日本合成ゴム製）、あるいは架橋点を有する変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体の“XERシリーズ”（日本合成ゴム製）等が挙げられる。

【0038】ウレタンエラストマーは、低分子のエチレングリコールとジイソシアネートからなるハードセグメントと高分子（長鎖）ジオールとジイソシアネートからなるソフトセグメントとの構造単位からなり、高分子（長鎖）ジオールとして、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1,4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン・1,4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1,6-ヘキシレンカーボネート）、ポリ（1,6-ヘキシレン・ネオペンチレンアジペート）等が挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、500～10,000が好ましい。エチレングリコールの他に、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビスフェノールA等の短鎖ジオールを用いることができ、短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500が好ましい。ウレタンエラストマーの具体例として、PANDEX T-2185、T-2983N（大日本インキ製）、シラクトランE790等が挙げられる。

【0039】ポリエステル系エラストマーとしては、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られる。ジカルボン酸の具体例として、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香核の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボ



ン酸、及びシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。これらの化合物は2種以上用いることができる。ジオール化合物の具体例として、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール等の脂肪族ジオール及び脂環式ジオール、又は、その具体例として、ビスフェノールA、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、レゾルシン等が挙げられる。これらの化合物は2種以上用いることができる。また、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を用いることができる。ハードセグメントとソフトセグメントの種類、比率、分子量の違いによりさまざまなグレードのものがある。具体例として、ハイトレル（デュポン-東レ製）、ペルブレン（東洋紡績製）、エスペル（日立化成工業製）等が挙げられる。

【0040】ポリアミド系エラストマーは、ハード相にポリアミドを、ソフト相にポリエーテルやポリエステルを用いたポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型の2種類に大別され、ポリアミドとしては、ポリアミド-6、11、12等が用いられ、ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコール等が用いられる。具体的には、UBEポリアミドエラストマー（宇部興産製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス製）、PEBAX（東レ製）、グリロンELY（エムスジャパン製）、ノバミッド（三菱化学製）、グリラックス（大日本インキ製）等が挙げられる。

【0041】アクリル系エラストマーは、アクリル酸エステルを主成分とし、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等が用いられ、また、架橋点モノマーとして、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が用いられる。更に、アクリロニトリルやエチレンを共重合することもできる。具体的には、アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0042】シリコン系エラストマーとしては、オルガノポリシロキサンを主成分したもので、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、ポリジフェニルシロキサン系に分けられる。一部をビニル基、アルコキシ基等で変性したものがある。具体例として、SYシリーズ（ワッカー社製）、KEシリーズ（信越化学製）、SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリー

ズ（以上、東レダウコーニングシリコン製）等が挙げられる。

【0043】また、上記のエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ化合物を用いることができる。ゴム変性エポキシ化合物として以下のものが使用できる。例えばエポキシ化ポリブタジエンPB3600、PB4700（ダイセル化学工業社製）、エポキシ化ブタジエンスチレン エポブレンドATO14等（ダイセル化学工業社製）、あるいはポリジメチルシロキサンのエポキシ化合物X22-163B、KF100T（信越シリコン社製）が挙げられる。また、両末端カルボン酸のアクリロニトリル-ブタジエンゴムにビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物の一部を反応させることにより得られる。これらゴム変性エポキシ化合物は、前記感光性樹脂（A）のエポキシ化合物（a）として使用することもできる。

【0044】これらのエラストマーの中で、耐リフロー性（封止材とのせん断密着性）の点で、ブタジエン-アクリロニトリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、シリコン系エラストマー、ゴム変性エポキシ化合物を用いた組成物が好ましい。

【0045】エラストマー（C）の配合量は、感光性樹脂組成物中に、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは、2~40重量%用いられる。1重量%未満では、硬化膜の高温領域での弾性率が低くならない傾向があり、50重量部を超えると耐熱性、現像性等劣る傾向がある。

【0046】エラストマー（C）を配合してポリマーアロイ化することで硬化膜の硬化収縮、可とう性が改質され、リフロー時の温度とされる180~260℃の温度領域における動的粘弾性測定で、組成物の硬化皮膜の弾性率が0.1~10MPaと低減でき、封止材とのせん断接着性を改良することができる。すなわち、弾性率が0.1MPa未満であると機械的強度が低下する傾向があり、10MPaを超えるとせん断接着力が低下する傾向がある。

【0047】なお本発明において感光性樹脂（A）及びエラストマー（C）はそれぞれを単独で配合するのみならず、エラストマー（C）の化学構造をカルボキシル基を有する感光性樹脂（A）の分子内に有するカルボキシル基を有する感光性樹脂（AC）を（A）成分及び

（C）成分として用いることができる。このような感光性樹脂（AC）は、例えば、感光性樹脂（A）を製造する際にエポキシ化合物（a）としてエポキシ樹脂を $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸で変性したエポキシ樹脂を用いることにより製造される樹脂が挙げられる。

【0048】本発明に使用されるエポキシ硬化剤（D）としてはエポキシ基を有する化合物であればよく、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が

10

20

30

40

50

使用できる。また、ビスフェノールA型、S型エポキシ樹脂及びその臭素化物等の誘導体、フェノールあるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、例えば「YX4000」（油化シェルエポキシ社製）、特殊グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、例えば東都化成社製YDC1312、新日鉄化学社製ESLV-80XY、ESLV-90DR、また「TACTIX742」（ダウケミカル社製）、「ZX1257」（東都化成社製）、ESLV-120TE、-80DE（新日鉄化学社製商品名）等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；グリシジレステル系エポキシ樹脂、例えば「デナコールEX711」（ナガセ化成工業社製）、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、例えば「YH434」（東都化成社製）、ナフタレン型エポキシ樹脂、例えば「エピクロンHP-4032」（大日本インキ化学工業社製）、ジシクロ型エポキシ樹脂、例えば「エピクロンHP-4032」（大日本インキ化学工業社製）、ジシクロ型エポキシ樹脂、例えば「エピクロンHP7200H」（大日本インキ化学工業社製）環式脂肪族エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の特殊エポキシ樹脂等が挙げられる。好ましくは2〜3官能のエポキシ樹脂が耐湿熱性、機械特性の点から好適である。

【0049】エポキシ硬化剤（D）として上記のエポキシ硬化剤を用いた場合の一部（50重量%以下）を、他の感光基を有するエポキシ硬化剤に替えて使用しても良い。感光基を有するエポキシ硬化剤としてはカルボキシル基を有する感光性樹脂（A）を得る前段階の酸無水物を反応させないノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸のエステル化物であるエポキシアクリレート化合物が好適に用いられる。更にエポキシアクリレート化合物にイソシアネートエチルメタクリレート等をウレタン結合を介して導入したウレタン化物なども好適に用いられる。

【0050】エポキシ硬化剤（D）の好ましい配合割合は感光性樹脂組成物に対して0.1〜40重量%、更に好ましくは1〜30重量%である。

【0051】本発明に使用される光重合開始剤（E）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-

[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、

1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ミヒラズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。光重合開始剤（E）の好ましい配合割合は感光性樹脂組成物に対して0.1〜20重量%、更に好ましくは1〜10重量%である。

【0052】更に光重合開始剤としてN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン類がある。これらは、単独あるいは混合して感光性樹脂組成物中の好ましくは0.1〜20重量%の範囲で用いることができる。

【0053】また、必要に応じてその他の硬化剤、熱硬化促進剤が使用できる。硬化剤としては、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジッド、ジアミノマレオニトリル、尿素、また、ヘキサメトキシメチル化メラミン等のアルキル化メラミン樹脂、ポリアミンの塩類、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、「ハードナーHT972」（チバ・ガイギ社製）等の芳香族アミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香



族酸無水物、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂肪族酸無水物類、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類等がある。熱硬化促進剤としては、アセチルアセトナートZn等のアセチルアセトンの金属塩、エナミン、オクチル酸スズ、第4級ホスホニウム塩、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類、トリ-n-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムプロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のボロエート、アンチモネート類、ジメチルベンジルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン、m-アミノフェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン等の第3級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられ、単独あるいは混合系で使用できる。硬化剤、熱硬化促進剤はそれぞれ感光性樹脂組成物の好ましくは0. 01重量%から10重量%の範囲で使用できる。

【0054】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて光感度、各種特性を向上させる目的で各種感光性モノマーを加えて使用することもできる。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ウレタン(メタ)アクリレート、あるいはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエチレングリコールあるいはプロピレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸等のモノあるいは多官能(メタ)アクリレート類、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジリエーテルの(メタ)アクリレート類、ジアリルフタレート等の光重合性モノマーが使用できる。これらは単独あるいは混合系で使用できる。

【0055】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じてトリアリジン化合物を難燃性、密着性を向上させるために使用できる。トリアリジン化合物としては、例えばメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン-フェノールホルマリン樹脂、四国化成工業社製; 2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C<sub>11</sub>Z-AZINE、2MA-OK等が挙げられる。ある

いはエチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体類が挙げられる。これらは感光性樹脂組成物に対して0. 1~15重量%で使用されるのが好ましい。

【0056】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤として臭素化化合物、リン化合物を使用することができる。臭素化化合物としては、上記に挙げた臭素化エポキシ化合物あるいはこれらで変性した感光性樹脂が挙げられる。これら以外にテトラプロモビスフェノールA(TBA)及びこれらの誘導体例えば、TBAプロモエチルエーテルオリゴマー、TBAビス(2, 3ジプロモプロピルエーテル)、TBAビス(アリルエーテル)、TBAビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、TBA-カーボネートオリゴマー等が挙げられる。他にデカプロモビフェニルオキシサイド、オクタプロモビフェニルオキシサイド、ヘキサプロモビフェニルオキシサイド、ポリジプロモフェニレンオキシサイド、ビス(ペンタプロモフェノキシ)エタン、テトラプロモビスフェノールS等が挙げられる。他にトリアジン骨格を有するピロガードSR245(第一工業製薬社製)等が挙げられる。また臭素化化合物と併用する難燃剤として五酸化アンチモンが有用であり、組成物中の10重量%以下で使用することが好ましい。また五酸化アンチモンはイオントラップ剤として電食性試験におけるマイグレーションを抑制する効果がある。

【0057】難燃剤としてのリン系化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-キシリルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート等のホスフェート化合物、あるいはCR-733S、CR-741、CR-747、PX-200(以上、大八化学社製)等の芳香族縮合リン酸エステル、CR-505、CR-509、CR-530、CR-504L、CR-570、CR-380、CR-387(以上、大八化学社製)等の含ハロゲン縮合リン酸エステル等が挙げられる。あるいはPPZ(共栄社化学社製)、SP134(大塚化学社製)等のフォスファゼン化合物が挙げられる。

【0058】本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて有機溶剤で希釈することができる。例えばエチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレング

リコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。

【0059】本発明の感光性樹脂組成物は、密着性、硬度等の特性を向上する目的で必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、粉状酸化珪素、無定形シリカ、タルク、クレイ、焼成カオリン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の無機充填剤が使用できる。その使用量は好ましくは0~70重量%である。

【0060】更に必要に応じてフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの着色剤等を用いることができる。更にハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト、エアロジル、アミドワックス等のチキソ性付与剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤、レベリング剤、及びイミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような添加剤類を用いることができる。

【0061】本発明の感光性樹脂組成物は、前記の割合で配合した配合原料をロールミル、ビーズミル等で均一に混合し、例えば次のように硬化させて、硬化物を得ることができる。即ちプリント配線板等に、スクリーン印刷法、スプレー法、静電スプレー法、エアレススプレー法、カーテンコータ法、ロールコート法等の方法により10~160 $\mu$ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜の上に置き、紫外線等の放射線を照射し次いで、未露光部分を希アルカリ水溶液（例えば0.5~2重量%炭酸ソーダ水溶液等）で溶解除去（現像）した後、更に通常紫外線の照射及び又は加熱（例えば100~200℃で0.5~1.0時間）によって十分な硬化を行い硬化皮膜を得る。

【0062】本発明の感光性樹脂組成物はリジッド及びフレキシブルプリント配線板及びBGA、CSP、TCP等のパッケージ用のソルダーレジスト組成物あるいは多層材のビルドアップ材として特に有用であるが、その他にも塗料、ガラス、セラミック、プラスチック、紙等のコーティング材にも使用できる。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明

するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】〔カルボキシル基を有する感光性樹脂（A-1）の製造例〕攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸N-ISSO-PB C-1000（日本曹達社製）482.6重量部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂YDB-400（東都化成社製）400重量部、カルビトールアセテート183重量部、ソルベントナフサ（ソルベッソ150）110重量部を入れ、110℃で8時間加熱した。これにアクリル酸36.4重量部、メチルヒドロキノン0.5重量部、カルビトールアセテート6重量部を仕込み、70℃で、トリフェニルホスフィン3重量部、ソルベントナフサ6重量部を仕込み、100℃に加熱し、固形分酸価が2（KOH mg/g）以下になるまで反応させた。次に、得られた溶液を50℃まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸100重量部、カルビトールアセテート126重量部、ソルベントナフサ6重量部を仕込み、80℃で所定時間反応させ、固形分酸価70（KOH mg/g）、固形分70重量%の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A-1）を得た。

【0065】〔カルボキシル基を含有する感光性樹脂（A-2）の製造例〕攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量526）1,052重量部、アクリル酸144重量部、メチルヒドロキノン1重量部、カルビトールアセテート850重量部及びソルベントナフサ100重量部を仕込み、70℃で加熱攪拌して、混合物を溶解した。次に、溶液を50℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン2重量部、ソルベントナフサ75重量部を仕込み、100℃に加熱し、固形分酸価が1（KOH mg/g）以下になるまで反応させた。次に、得られた溶液を50℃まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸745重量部、カルビトールアセテート75重量部及びソルベントナフサ75重量部を仕込み、80℃で所定時間反応させ、固形分酸価80（KOH mg/g）、固形分62重量%の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A-2）を得た。

【0066】〔カルボキシル基を含有する感光性樹脂（A-3）の製造例〕攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、サリチルアルデヒドフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ当量：168）55.7重量部、アクリル酸24.1重量部、メチルヒドロキノン0.1重量部、カルビトールアセテート26重量部及びソルベントナフサ（ソルベッソ150）17重量部を仕込み、70℃で加熱攪拌して、混合物を溶解した。次に、溶液を50℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1重量部を仕込み、100℃に加熱し、固形分酸価が1（KOH mg/g）以下になるまで反応させた。次に、得られた溶液を50℃まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸20.3重量部、カルビトールアセテート5

重量部、ソルベントナフサ4重量部を仕込み、80℃で所定時間反応させ、固形分酸価80 (KOH mg/g)、固形分67重量%の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-3)を得た。

【0067】[カルボキシル基を含有する感光性樹脂(A-4)の製造例] 攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:200)200重量部、アクリル酸70重量部、メチルヒドロキノン0.4重量部、カルビトールアセテート80重量部及びソルベントナフサ20重量部を仕込み、70℃で加熱攪拌して、混合物を溶解した。次に、溶液を50℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン1重量部を仕込み、100℃に加熱し、固形分酸価が1 (KOH mg/g) 以下になるまで反応させた。次に、得られた溶液を50℃まで冷却し、無水マレイン酸51重量部、カルビトールアセテート48重量部及びソルベントナフサ10重量部を仕込み、80℃で所定時間反応させ、固形分酸価67 (KOH mg/g)、固形分67重量%の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-4)を得た。

【0068】[PEGPA( $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス-(3-アミノプロピル) ポリエチレングリコールエーテル)の両末端カルボン酸物(B-1)の製造例] 攪拌機、還流冷却\*

\*器、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、PEGPA-1000(広栄化学工業社製:平均分子量1,000);1,000g、セバシン酸;405gを仕込み、2時間かけて220℃に昇温し更に4時間反応させた後冷却し、酸価81.9、分子量1,370のPEGPAの両末端カルボン酸物を得た。

【0069】同様に、ポリプロピレングリコールの両末端にアミノ基を導入したポリプロピレングリコール両末端ジアミン(PPG-NH<sub>2</sub>:平均分子量900)の両末端カルボン酸物(B-2)を表1の配合で得た。

【0070】同様に、ビスフェノールAのポリプロピレングリコール反応物(Bis-PPG:平均分子量1,450)の両末端カルボン酸物(B-3)を表1の配合で得た。

【0071】同様に、ポリカーボネートジオール(プラクセルCD220:平均分子量2,000;ダイセル化学工業社)の両末端カルボン酸物(B-4)を表1の配合で得た。

【0072】得られた両末端カルボン酸物の特性を表1に示した。

【0073】

【表1】

項目		B-1	B-2	B-3	B-4
配合	PEGPA-1000(分子量1,000)	1,000g			
	PPG-NH <sub>2</sub> (分子量900)		900g		
	Bis-PPG(分子量1,450)			1,450g	
	プラクセルCD220(分子量2,000)				2,000g
	アジピン酸			292g	
特性	セバシン酸	405g			405g
	トリメリット酸		384g		
	酸価	81.9	90.4	65.7	46.7
	分子量	1,370	1,240	1,706	2,400

[感光性ポリアミド樹脂(C-1)の製造例] 攪拌機、還流冷却器、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、 $\gamma$ -ブチロラクトン;100g、NMP;50gを仕込み、更に上記(B-1);74.6g、アジピン酸;3.3g、セバシン酸;4.6g、イソフタル酸;7.5g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI);4.8g、コロネートT80(トリレンジイソシアネート;TDI;日本ポリウレタン工業社製);13.4gを仕込み、200℃に昇温し、4時間保温後冷却し、加熱残分40重量%、酸価(固形分)58.6のポリアミド樹脂を得た。更にビスフェノールA型エポキシ樹脂エポミックR140(三井石油化学工業社製)27.6gを仕込み、140℃で2時間保温後ジメチルホルムアミド(DMF)を加え加熱残分40重量%にした。120℃でメタクリル酸;3.3gを加え3時間保温後、テトラヒドロ無水フタル酸(THP A);37.9gを添加し1時間保温した。次いでDM

Fで希釈し加熱残分55重量%、酸価(固形分)74の感光性ポリアミド樹脂(C-1)を得た。

【0074】[感光性ポリアミドイミド樹脂(C-2)の製造例] 攪拌機、還流冷却器、不活性ガス導入口及び温度計を備えたフラスコに、NMP;50gを仕込み、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン(以下BAPPと記す);12.4g(0.030モル)、無水トリメリット酸;11.6g(0.060モル)を仕込み、200℃で2.5時間保温した。これに上記(B-2);41.0g(0.033モル)、アジピン酸;4.3g(0.029モル)、セバシン酸;5.9g(0.029モル)、イソフタル酸;4.9g(0.029モル)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI);18.9g(0.075モル)、コロネートT80(トリレンジイソシアネート;TDI;日本ポリウレタン工業社製);8.8g(0.050モル)及び $\gamma$ -ブチロラクトン100gを仕込

み、200℃に昇温し、4時間保温後冷却した。加熱残分40重量%、酸価（固形分）；32.8のポリアミドイミド樹脂を得た。更にカルボキシル基の2倍量になるようにビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート1001；66.8gを仕込み140℃で2時間保温後、DMFを加え加熱残分40重量%にし、次いで120℃でアクリル酸；5.0gを加え3時間保温後、THP A；42.9gを添加し1時間保温した。次いで、DM\*

\* Fで希釈し、加熱残分55重量%、酸価（固形分換算）85の感光性ポリアミドイミド樹脂（B-2）を得た。

【0075】表2に示すような配合（単位：g）で同様にポリアミド（イミド）樹脂（C-3～C-4）を得た。

【0076】

【表2】

	C-1	C-2	C-3	C-4
*ポリアミド・イミド・配合				
B-1	74.6			
B-2		41.0		
B-3			52.8	
B-4				55.5
アジピン酸	3.3	4.3	5.8	5.6
セバシン酸	4.6	5.9	7.9	7.8
イソフタル酸	7.5	4.9	19.8	12.8
トリメリット酸		11.6		
BAPP		12.4		
MDI	4.8	18.9	11.5	20.9
TDI	13.4	8.8	12.1	9.7
COOH/NCO	1.5	—	2.0	1.27
酸価	58.6	32.8	128.8	48.9
エポキシ				
EPOMIK R140 **	27.6		76.2	
エピコート1001		66.8		82.8
エポキシ/COOH	1.4	2.0	1.7	2.0
酸付加				
アクリル酸		5.0	14.0	6.0
メタクリル酸	3.3			
THPA	37.9	42.9	61.7	53.0
特性				
加熱残分(%)	55	55	55	55
固形分酸価	74	85	102	95

\* ポリアミド（イミド）配合：出来高100配合

\*\* 三井石油化学工業社製：ビスフェノールA型エポキシ樹脂

【アクリレート基とエポキシ基を含有する樹脂（D-1）の製造例】

（D-1）製造例

攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量：200）200重量部、アクリル酸20重量部、メチルハイドロキノン0.4重量部、カルビトールアセテート80重量部及びソルベントナフサ20重量部を仕込み、70℃で加熱攪拌して、混合物を溶解した。次に、溶液を50℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン0.5重量部を仕込み、100℃に加熱し、固形分酸価が1（KOH mg/g）以下になるまで反応させた。ソルベントナフサ10重量部を仕込み、固形分67重量%の樹脂（D-1）を得た。

【0077】実施例1～4、比較例1、2、3

表3に示す配合組成（単位：g）に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混練し感光性樹脂組成物を調製した。これをスクリーン印刷法により、120メッシュの

テトロンスクリーンを用いて、約30μmの厚さ（乾燥後）になるように銅張り積層板に塗布し、80℃で30分間熱風循環式乾燥機で乾燥させた。次に、所定のパターンを有するネガマスクフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置を用いて、500mJ/cm<sup>2</sup>露光した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、1.8kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。得られた像を用いて現像性、光感度を評価し、次に、150℃で1時間加熱し試験板を作製した。試験板について、後述の密着性、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、はんだ耐熱性、せん断接着性の試験を行った。また、基板（銅張り積層板）から剥がした塗膜について、動的粘弾性を測定した。表4に評価結果をまとめて示した。尚、試験方法及び評価方法は以下の通りである。図1に、実施例1及び比較例1で作製した塗膜の粘弾性の測定結果を示す。

【0078】以下同様に表3に示す組成に従って、それぞれ実施例2、3、4、比較例1、2、3とし、実施例1と同様に試験に供した。試験結果を表4に示した。

【0079】

【表3】

	材料	実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
AC	感光性樹脂 (A-1)	25						
A	感光性樹脂 (A-2)		20			20		
	感光性樹脂 (A-3)			20				
	感光性樹脂 (A-4)				20		30	35
B	感光性樹脂 (C-1)	10				15		
	感光性樹脂 (C-2)		10					
	感光性樹脂 (C-3)			11				
	感光性樹脂 (C-4)				5			
C	エスベル 1620 *		5				5	
	XER91 **			4				
	コアシェル型シリコーンゴム ***				10			
E	2-メチル-1 [4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルフォリノ-プロパン-1-オン				4.5			
	2,4-ジエチルチオキサントン				0.5			
	メラミン				4			
	フタロシアニングリーン				1			
	シリカ				20			
	沈降性硫酸バリウム				15			
D	ESLV-80XY ****				12			
	樹脂 (D-1)				5			
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート				3			

注) 感光性樹脂、樹脂：配合は全て固形分で示した。

\* ポリエステル樹脂 (日立化成工業社製)

\*\* 反応性 NBR ゴム (日本合成ゴム社製)

\*\*\* シリコーン-コアのコアシェル型シリコーンゴム \*

\* (ワッカー社製)

\*\*\*\* エポキシ樹脂 (新日鐵化学社製)

【0080】

【表4】

項目	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
現像性	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	△	△
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	△	△
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
耐 PCT 性	○	○	○	○	○	×	×
剪断接着性	0.7	0.8	0.9	0.6	0.3	0.1	0.1
耐熱衝撃性	○	○	○	○	△	△	×
動的粘弾性 (MPa)	1.5	0.5	2	0.1	200	2	400

以下の試験法で行った。

【0081】 現像性：以下の評価基準を用いた。

○・・・現像後、完全に組成物が除去され、現像できた。

△・・・現像後、わずかに残さあり

×・・・現像後、現像されない部分あり

密着性：JIS K5400 に準じて、試験片に1mm にごばん目を100ヶ作成してセロハンテープにより剥離試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

○・・・90/100以上剥離なし

△・・・50/100以上～90/100未満で剥離なし

×・・・0/100～50/100未満剥離あり

耐溶剤性：試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬し、外観に異常がないかを確認後、セロハンテープにより剥離試験を行った。

○・・・塗膜外観に異常がなく、剥離のないもの

×・・・塗膜外観に異常があるか、あるいは剥離する

耐酸性：試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬し、外観に異常がないかを確認後、セロハンテープにより剥離試験を行った。

○・・・塗膜外観に異常がなく、剥離のないもの

×・・・塗膜外観に異常があるか、あるいは剥離するもの

はんだ耐熱性：試験片にロジン系フラックスを塗布し260℃のはんだ槽に10秒間浸漬した。これを1サイクルとして、6サイクル繰り返した後、塗膜外観を目視観察した。

○・・・塗膜外観に異常（剥離、フクレ）がなく、はんだのもぐりのないもの

×・・・塗膜外観に異常（剥離、フクレ）があるが、あるいははんだのもぐりのあるもの

耐プレッシャークッカーテスト（PCT）：121℃、2気圧の蒸気中で96時間放置後、塗膜の外観、基盤目試験を行った。

ごばん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

○・・・90/100以上剥離なし

△・・・50/100以上～90/100未満で剥離なし

×・・・0/100～50/100未満剥離あり

せん断接着性：試験片に直径3.6mm、高さ4mmの\*

\*円錐形状に封止材（CEL9200日立化成工業製）をモールドして、85℃、85%RH、96h吸湿後の密着性を評価した。使用機器は、ボンドテスタ（DAGE社製）、測定温度245℃、単位：kgf/mm<sup>2</sup>

耐熱衝撃性：試験片を、-55℃/30分、125℃/30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1,000サイクル経過後、試験片を目視観察、顕微鏡観察した。

○・・・クラック発生なし

△・・・クラック発生あり

10 ×・・・クラック発生著しい

動的粘弾性：ソリッドアナライザーAG-100KNE（レオメトリックス社製）を用い、振動周波数1Hz（6.28rad/秒）で動的粘弾性を測定した。サンプルサイズを長さ22.6×幅5.0×厚さ0.05mmとし、測定温度40～300℃（昇温4℃/min）で行い、220℃における粘弾性を調べた。単位：MPa

【0082】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、密着性及び耐湿熱性に優れ、また封止材との密着性、更には耐熱衝撃性等の機械特性に優れ、LSIパッケージに使用されるソルダーレジスト組成物、あるいは多層配線板の感光性層間絶縁材料としてとして好適に用いられる。

# フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C09D 179/08

G03F 7/032

7/037

H05K 3/28

3/46

F I

C09D 179/08

B

G03F 7/032

7/037

H05K 3/28

D

3/46

T

(72)発明者 伊藤 敏彦

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者 平倉 裕昭

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立化成工業株式会社鹿島工場内



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288087

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/027  
G03F 7/027  
C08G 59/14  
C09D163/10  
C09D177/00  
C09D179/08  
G03F 7/032  
G03F 7/037  
H05K 3/28  
H05K 3/46

(21)Application number : 10-091130

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1998

(72)Inventor : HIRAYAMA TAKAO  
YOSHINO TOSHIZUMI  
SATO KUNIAKI  
ITO TOSHIHIKO  
HIRAKURA HIROAKI

## (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive resin compsn. capable of forming a hardened film excellent in heat resistance, wet heat resistance, adhesion and mechanical characteristics and suitable for use in the production of a printed circuit board, a high density multilayered sheet, a semiconductor package, etc.

**SOLUTION:** A photosensitive resin compsn. contains a photosensitive resin (A) having carboxyl groups obtd. by allowing the esterification product of an epoxy compd. and an unsatd. monocarboxylic acid to react with a satd. or unsatd. polybasic acid anhydride, at least one photosensitive resin (B) selected from a photosensitive polyamide resin having carboxyl groups and a photosensitive polyamidoimide resin having carboxyl groups, an elastomer (C), an epoxy hardening agent (D) and a photopolymn. initiator (E).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]